



Deutsche Kl.: 12 o, 27

12 o, 11

12 o, 25

12 o, 7/03

12 q, 6/01

Offenlegungsschrift 2 237 703

Aktenzeichen: P 22 37 703.3-42

Anmeldetag: 1. August 1972

Offenlegungstag: 15. Februar 1973

Ausstellungspriorität: —

③① Unionspriorität

③② Datum: 2. August 1971

③③ Land: V. St. v. Amerika

③① Aktenzeichen: 168352

⑤④ Bezeichnung: Verfahren zur Hydrocyanierung einer ungesättigten organischen Verbindung

⑥① Zusatz zu: —

⑥② Ausscheidung aus: —

⑦① Anmelder: E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G. E. M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Patentanwälte, 6000 Frankfurt⑦② Als Erfinder benannt: King, Charles Morgan; Seidel, William Carl;
Tolman, Chadwick Alma; Wilmington, Del. (V. St. A.)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

BEST AVAILABLE COPY

P 2237703

DR. W. SCHALK · DIPL.-ING. P. WIRTH · DIPL.-ING. G. DANNENBERG
DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD · DR. D. GUDEL

6 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 39

SK/SK.
King et al.
AD-4581

E.I. DuPont de Nemours and Company
Wilmington, Del. / U S A

Verfahren zur Hydrocyanierung einer ungesättigten
organischen Verbindung

Bekanntlich verläuft die Addition von Cyanwasserstoff an die, einer aktivierenden Gruppe, wie z.B. eine Nitril- oder Carboxygruppe, benachbarten Doppelbindungen relativ leicht. Die Addition von Cyanwasserstoff an nicht-aktivierte Doppelbindungen verläuft, wenn überhaupt, jedoch nur mit Schwierigkeit und erfordert normalerweise die Verwendung von hohem Druck bis zu etwa 70 Atm. oder mehr und hohe Temperaturen im Bereich von 200-400°C.

In der US-Patentschrift 2 571 099 ist eine Verbesserung dieses Verfahrens beschrieben, in welcher Nickelcarbonyl mit oder ohne Zugabe eines tertiären Arylphosphins oder -arsins verwendet wird. Mit diesem Verfahren werden jedoch relativ schlechte Ausbeuten zusammen mit der Bildung eines relativ hohen Prozentsatzes an unerwünschten polymeren Produkten erhalten. Neuere Verfahren zur Durchführung einer Hydrocyanierung unter milden Bedingungen mit nullwertigen Tetrakis-nickel-komplexen, die von phosphorhaltigen Liganden hergeleitet werden, sind in den US-Patentschriften 3 496 215, 3 496 217 und

3 496 218 beschrieben. Es ist jedoch noch eine weitere Verbesserung der Verfahren zur Hydrocyanierung gewünscht, insbesondere bezüglich der Entwicklung von Systemen, die hohe Reaktionsgeschwindigkeiten schaffen.

Die vorliegende Erfindung schafft nun ein Verfahren, das Nitrile oder Dinitrile in hohen Ausbeuten unter milden Bedingungen durch Reaktion ungesättigter organischer Verbindungen mit Cyanwasserstoff in Anwesenheit nullwertiger Nickelkomplexe mit 2 oder 3 Estern des dreiwertigen Phosphors zusammen mit einer ungesättigten organischen Verbindung oder einem Nitril liefert.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist allgemein anwendbar auf ungesättigte organische Verbindungen mit 2-20 Kohlenstoffatomen und mindestens einer äthylenischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Die ungesättigten organischen Verbindungen gehören zur Klasse aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe und aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe mit funktionellen Gruppen, wie $\text{-C}\equiv\text{N}$, $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{-OR}^1$, $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{-}$, -OR^1 , $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{-O-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{-}$ und -NR^1_2 , wobei R^1 für Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen steht und jede offene Bindung an Wasserstoff oder einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist, in welchem die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung von der genannten Gruppe durch mindestens 1 Kohlenstoffatom isoliert ist.

Geeignete ungesättigte Verbindungen umfassen Monoolefine, wie Äthylen, Propylen, Buten-1, Penten-2, Hexen-2 usw., substituierte Olefine, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butenitril, Styrol oder Methylstyrol, sowie andere, ungesättigte, in den Beispielen gezeigte Verbindungen.

Die Nickelkomplexe haben die Formeln: $\text{Ni}(\text{PXYZ})_3\text{R}^2\text{CN}$ und $\text{Ni}(\text{PXYZ})_2\text{A}$, in welchen X für OR steht, Y und Z R oder OR bedeuten und R für einen Alkyl- oder Arylrest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen steht; die Gruppen sind so gewählt, daß der Ligand einen Konuswinkel/mit einem durchschnittlichen Wert zwischen 130° und 170° hat; in den obigen Formeln bedeutet A eine ungesättigte organische Verbindung mit 2-20 Kohlenstoffatomen und mindestens einer olefinischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aus der Klasse von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, die mit funktionellen Gruppen, wie $\text{-C}\equiv\text{N}$, $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-OR'}$, $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$, -OR' , $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-O-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$ und -NR'_2 substituiert sind, in welchen R' für einen Alkyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen steht und jede offene Bindung an Wasserstoff oder einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist und in welchen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung von der oben genannten Gruppe durch mindestens ein Kohlenstoffatom isoliert ist; in den obigen Formeln steht R^2 für einen Alkyl-, Alkenyl-, cyansubstituierten Alkyl- oder Arylrest mit 1-20 Kohlenstoffatomen, und die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Alkenylrestes ist von der Nitrilgruppe durch mindestens ein Kohlenstoffatom isoliert.

Die oben definierten Komplexe können vorher gebildet werden, wie im Fall von Äthylen-bis-(tri-o-tolylphosphit)-nickel (0), dessen Verbindung in den Beispielen 12 und 13 beschrieben ist; oder sie können in situ wie in Beispiel 1 bis 11 hergestellt werden, in welchen der koordinativ ungesättigte, nullwertige Nickelkomplex $\text{Ni}[\text{P}(\text{O-o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3$ als Vorläufer für den aktiven Katalysator dient. Die Komplexe können auch in situ durch Reduktion einer zweiwertigen Nickelverbindung mit einem stärker elektropositiven Metall als Nickel hergestellt werden. Die Reduktion kann in einem gesättigten aliphatischen Dinitril-Lösungsmittel, wie Adiponitril oder 2-Methylglutaronitril,

zusammen mit einem entsprechenden Triarylphosphitliganden erfolgen. Geeignete Nickelverbindungen umfassen die Halogenidsalze, wie Nickelchlorid, Nickelbromid oder Nickeljodid, sowie Nickelsalze von Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Schwefelsäure. Geeignete Reduktionsmetalle, d.h. stärker elektropositive Metalle als Nickel, im gesättigten aliphatischen Dinitril-Lösungsmittel umfassen Na, Li, Mg, Ca, Ba, Sr, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Pb und Th.

Die Komplexe können auch durch Behandlung einer Organonickelverbindung mit einem geeigneten Liganden hergestellt werden. Die während der Hydrocyanierung vorliegende, besondere Spezies hängt von den besonderen Reaktionsbedingungen, der Konzentration der Reaktionsteilnehmer usw., ab. Im Verlauf einer typischen Hydrocyanierung ist vermutlich die Spezies Ni(PXYZ)_2^A und/oder $\text{Ni(PXYZ)}_3\text{R}^2\text{CN}$ anwesend, wobei X, Y, Z, A und R^2 die obige Bedeutung haben. Die Mengen hängen vom besonderen verwendeten Komplex, dem gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittel, wie Acetonitril, und dem Ausmaß der Hydrocyanierung ab.

Die Gruppen R in einem gegebenen dreiwertigen Phosphoresterliganden PXYZ ("cojoined") können miteinander verbunden/und gleich oder verschieden sein; sie werden so ausgewählt, daß, wie oben erwähnt, der Ligand einen Konuswinkel mit einem durchschnittlichen Wert zwischen 130° und 170° , vorzugsweise zwischen 140° und 165° , hat. Der Konuswinkel wird gemäß J.Am.Chem.Soc., 92, 2956 (1970) bestimmt. Die Arylgruppen können mit Alkyl-, Halogen oder anderen Gruppen substituiert sein, vorausgesetzt, diese Gruppen stören die Katalysatorfunktion nicht. Es können auch gemischte Liganden verwendet werden. Typische dreiwertige Phosphoresterliganden umfassen Tri-o-tolylphosphit (Konuswinkel 141°), Phenyl-di-o-tolylphosphunit (Konuswinkel 142°) und Tri-(2,5-xylyl)-phosphit (Konuswinkel 144°).

Die organischen, durch R^2CN dargestellten Nitrile umfassen niedrige Alkylnitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril, die als Lösungsmittel in der Hydrocyanierung verwendet werden können, sowie ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril oder 4-Pentennitril und Produkte aus der Reaktion von Cyanwasserstoff mit den oben genannten ungesättigten Verbindungen, die in den Beispielen gezeigt sind, wie z.B. Adiponitril.

Es kann ein Beschleuniger verwendet werden zur Verbesserung der Aktivität des Katalysators für die Hydrocyanierung und zur geregelten Verteilung der Produkte. Der Beschleuniger befindet sich allgemein in kationischer Form eines aus der Klasse von Zink, Cadmium, Beryllium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Titan, Zirkon, Hafnium, Erbium, Germanium, Zinn, Vanadin, Niobium, Scandium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Palladium, Thorium, Eisen und Kobalt ausgewählten Metalles. Von diesen Kationen werden Zink, Cadmium, Titan, Zinn, Chrom, Eisen und Kobalt bevorzugt. Geeignete Beschleuniger dieser Art sind die Salze der oben genannten Metalle, wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Cadmiumjodid, Titantrichlorid, Titan-tetrachlorid, Zinkacetat, Äthylaluminiumdichlorid, Chromchlorid, Stannochlorid, Zinkjodid, Nickelchlorid, Cerchlorid, Kobaltojodid, Cadmiumchlorid, Molybdändichlorid, Zirkonchlorid, Thoriumchlorid, Ferrochlorid und Kobaltochlorid. Der Anionenteil der Verbindung kann ein Halogenid, wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid, ein Anion einer niedrigen Fettsäure mit 2-7 Kohlenstoffatomen, HPO_3^- , $H_2PO_2^-$, CF_3COO^- , $C_7H_{15}OSO_2^-$, SO_4^- usw., sein.

Als Beschleuniger in der obigen Hydrocyanierung sind ebenfalls die Borhydride und Organoborverbindungen der Formeln $B(R^5)_3$ und $B(OR^5)_3$ geeignet, in welchen R^5 für Wasserstoff, einen Arylrest mit 6-18 Kohlenstoffatomen, einen mit nicht-störenden Gruppen substituierten Arylrest, einen niedrigen Alkylrest mit

1-7 Kohlenstoffatomen oder einen mit einem Cyanrest substituierten niedrigen Alkylrest mit 1-7 Kohlenstoffatomen steht. Gewöhnlich wird es bevorzugt, daß R^5 für Phenyl oder mit einem elektronegativen Rest substituiertes Phenyl steht, wie in der Struktur



wobei Q für -H, -F und -CF₃ steht.

Bevorzugte Borhydride sind die Alkalimetallborhydride und die quaternären Ammoniumborhydride, insbesondere die Tetra-(niedrig-alkyl)-ammoniumborhydride und Borhydride der Formel B_nH_{4+4n} , in welchen n eine Zahl von 2 bis 10 ist, und B_mH_{m+6} , wobei m eine Zahl von 4 bis 10 ist. Insbesondere bevorzugt werden von diesen Natriumborhydrid und Kaliumborhydrid.

Der Beschleuniger wirkt zur Verbesserung der Katalysatorlebensdauer (Mol Produkt pro Mol Nickelkomplex) und in manchen Fällen zur Verbesserung von Ausbeute und Geschwindigkeit. Dies ist besonders deutlich bei der Hydrocyanierung von 3- oder 4-Pentennitril in Adiponitril. Die verwendete Beschleunigermenge kann gewöhnlich in einem molaren Verhältnis von 1:16 bis 50:1 von Beschleuniger zu Katalysator variiert werden. Der Beschleuniger kann nach verschiedenen Verfahren verwendet werden. Während somit mindestens ein Teil des Beschleunigers der Reaktionsmischung am Reaktionsbeginn zugegeben werden kann, können weitere Mengen zu jedem Zeitpunkt während der Reaktion zugefügt werden.

Vermutlich haben die erfindungsgemäßen Organoborverbindungen die drei folgenden "Aktivitätshöhen": erstens der aktivste, wesentliche Beschleuniger, der vermutlich die Formel $B(R^5)_3$ hat, in welcher R^5 die obige Bedeutung hat; zweitens die

dazwischenliegenden Borhydride der Formel $B_n H_{n+4}$ oder $B_m H_{m+6}$, die vermutlich mit dem hydrocyanierten Olefin unter Bildung einer Organoborverbindung der Formel $B(R^5)_3$ reagieren, in welcher R^5 vom Olefin hergeleitet wird. Ist z.B. $B_2 H_6$ das Borhydrid und 3-Pentennitril das Olefin, dann ist der Hauptbeschleuniger vermutlich $B(\overset{CH_3}{CHCH_2CH_2CN})_3$ und andere Isomere. Drittens ein Alkalimetallborhydrid oder quaternäres Ammoniumborhydrid, das bei seiner Verwendung als Beschleuniger vermutlich ein Zwischenborhydrid $B_n H_{n+4}$ oder $B_m H_{m+6}$ in der Reaktionsmischung bildet, das seinerseits ein Boran $B(R^5)_3$ bildet, das der Hauptbeschleuniger wird.

Die Hydrocyanierung kann erfolgen, indem man einen Reaktor mit allen Reaktionsteilnehmern beschickt; oder der Reaktor wird mit einem Katalysator oder Katalysatorkomponenten, der ungesättigten organischen Verbindung, dem Beschleuniger und dem zu verwendenden Lösungsmittel beschickt, und gasförmiger Cyanwasserstoff wird über die Oberfläche der Reaktionsmischung geführt oder durch diese hindurchgeleitet. Der Cyanwasserstoff kann auch in flüssiger Form oder in Form des entsprechenden Cyanhydrins eingeführt werden. Bei Verwendung einer gasförmigen ungesättigten organischen Verbindung können gegebenenfalls der Cyanwasserstoff und die ungesättigte organische Verbindung zusammen in das Reaktionsmedium eingeführt werden. Ein anderes Verfahren besteht in der Beschickung des Reaktors mit einem Katalysator, Beschleuniger, Cyanwasserstoff und dem zu verwendenden Lösungsmittel, worauf die ungesättigte Verbindung langsam in die Reaktionsmischung eingeführt wird. Das molare Verhältnis von ungesättigter Verbindung zu Katalysator wird gewöhnlich von etwa 10:1 bis 2000:1 ungesättigte Verbindung zu Katalysator für ein absatzweises Arbeiten variiert. Beim kontinuierlichen Arbeiten, z.B. unter Verwendung

eines fixierten Katalysatorbettes, kann ein wesentlich höherer Anteil an Katalysator, z.B. ein Verhältnis von ungesättigter Verbindung zu Katalysator von 1:2, angewendet werden. Das Reaktionsmedium wird gewöhnlich, z.B. durch Rühren oder Schütteln, bewegt.

In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, bei der Durchführung der Hydrocyanierung einen Überschuß des Liganden (PXYZ) zu verwenden. Der überschüssige Ligand kann dem Reaktor zusammen mit dem vorher gebildeten Komplex zugegeben werden; im Fall einer in situ Herstellung des Komplexes kann der überschüssige Ligand eingeführt werden, aus welchem sich der Komplex dann bildet.

Das hydrocyanierte Produkt kann nach üblichen Verfahren, z.B. durch Destillation oder Kristallisation des Produktes aus der Lösung, gewonnen werden.

Die Hydrocyanierung kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

Das Lösungsmittel sollte bei der Reaktionstemperatur flüssig und gegenüber der ungesättigten Verbindung und dem Katalysator inert sein. Gewöhnlich sind solche Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Xylol, oder Nitrile, wie Acetonitril oder Benzonitril.

Die genau bevorzugte Temperatur hängt in gewissem Maß vom besonderen verwendeten Katalysator, der besonderen, zu behandelnden ungesättigten Verbindung und der gewünschten Geschwindigkeit ab. Gewöhnlich können Temperaturen von -50°C . bis 200°C . angewendet werden. Die Reaktion kann bei Drucken von etwa 0,05-100 Atm. durchgeführt werden. Die erfindungsgemäßen Nickelkomplexe ermöglichen eine Hydrocyanierung mit hohen Geschwindigkeiten mit geringer Bildung an Nebenprodukten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Nitrile sind wertvolle chemische Zwischenprodukte. So ist z.B. Adiponitril ein Zwischenprodukt zur Herstellung von Hexamethyldiamin, das wiederum bei der Herstellung von Polyhexamethylenadipamid, einem handelsüblichen Polyamid zur Bildung von Fasern, Filmen und geformten Gegenständen, verwendet werden kann. Andere Nitrile können zur Herstellung der entsprechenden Säuren und Amine verwendet werden, die gewöhnlich handelsübliche Produkte sind.

In den bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung erfolgt die Hydrocyanierung bei Temperaturen zwischen etwa -15°C . bis etwa 75°C . und einem Druck zwischen etwa 0,05-10 Atm.

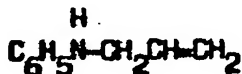
Bevorzugt werden solche Nickelkomplexe, in welchen die Gruppen R des Phosphitesterliganden o-Tolyl sind. Die bevorzugten Beschleuniger sind Kationen von Zink, Aluminium, Cadmium, Titan, Zinn, Chrom, Eisen und Kobalt und Verbindungen, wie Triphenylboran.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne sie zu beschränken. Beispiel 1 bis 11 zeigt die in situ Herstellung des Komplexes durch Zugabe von $\text{Ni}/\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{I}_3$ in den Reaktor, in welchem der oben beschriebene, nullwertige Nickelkomplex schnell in die durch die Formeln $\text{Ni}/\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{I}_2/\text{A}$ und $\text{Ni}/\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{I}_3/\text{R}^2\text{CN}$ dargestellten Verbindungen umgewandelt wird, wobei A und R^2 die obige Bedeutung haben.

Beispiel 1

In einem Ölbad von etwa 70°C. wurde ein 50-ccm-Dreihalsrundkolben mit einem an eine Trockeneisfalle angeschlossenen Rückflußkühler, einem Gaseinlaß oberhalb des Flüssigkeitsspiegels und einem magnetischen Rührer vorbereitet. Der Kolben wurde mit trockenem deoxigeniertem Stickstoff durchgespült und mit 2,0 g $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3$ (hergestellt gemäß "Inorganic Chemistry", 9, 2360 (1970)), 0,5 g AlCl_3 und 10 ccm $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ beschickt. Ein Strom aus trockenem deoxigeniertem gasförmigem Stickstoff wurde durch 17 ccm flüssigen Cyanwasserstoff geleitet, der sich in einem in einem Eisbad gekühlten 50-ccm-Kolben befand. Der Stickstofffluß wurde so eingestellt, daß sich eine 0,3 ccm flüssigem Cyanwasserstoff pro Stunde entsprechende Geschwindigkeit des gasförmigen Cyanwasserstoffs ergab. Die erhaltene Gasmischung wurde zur Eliminierung von Feuchtigkeitsspuren durch ein Bett aus Phosphorpentoxid geführt und dann über die Oberfläche der Reaktionsmischung im Kolben geleitet. Nach 20 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen.

Das IR-Spektrum des Rohproduktes zeigte ein Absorptionsband bei 2240 cm^{-1} aufgrund der Anwesenheit eines organischen Nitrils aus der Addition von HCN an die Doppelbindung von

Beispiel 2 bis 11

Die in Tabelle 1 gezeigten Hydrocyanierungen erfolgen wie in Beispiel 1. Für Beispiels 8 bis 10 wurde ein Reaktionskolben von 100 ccm Volumen verwendet. In Beispiel 3 wurde Toluol in einer Menge von 80 ccm als Lösungsmittel zugegeben.

In der Tabelle wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

ADN = Adiponitril

2-MGN = 2-Methylglutaronitril

ESN = Äthylsuccinonitril.

Tabelle 1


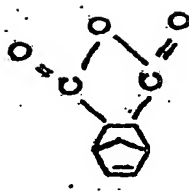


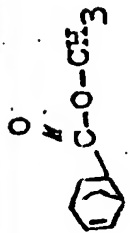
Beisp. Olefin	Menge;	Katalysatorvorläufer	Menge; g	Beschleuniger	Menge; g
2 	20 ccm	$\text{Ni[P(O-o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3$	2,0	ZnCl_2	0,5
3 	10 g	"	"	"	"
4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH=CH}_2$	20 ccm	"	"	$\text{B(C}_6\text{H}_5)_3$	1,0
5 	20 ccm	"	"	"	"
6 	20 ccm	"	"	SnCl_2	0,6

Tabelle 1 Fortsetzung

Beis.	Olefin	Menge	Katalysatorvorläufer	Menge; g	Beschleuniger	Menge; g
7		20 ccm	$\text{Ni[P(O-o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3$	2,0	CoCl_2	0,25
8	3-pentennitril	20 ccm	$\text{Ni[P(C}_6\text{H}_5)(\text{O-o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2]_3$	0,75	ZnCl_2	0,5
9	"	25 ccm	$\text{Ni[P(O-o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3$	1,0	CoCl_2	0,4
10	"	"	"	"	TiCl_3	0,33
11	"	26 ccm	"	1,25	AlCl_3	0,3

309807/1404

Tabelle 1 Fortsetzung

Beisp.	H ₂ N Geschwindigkeit ccm/std	Zeit std	Temperatur; °C.	Produkt
2	0,6	21	25	zeit Nitril-IR Band bei 2240 cm ⁻¹
3	0,4	20	70	"
4	0,6	20,5	25	"
5	1,0	20	70	"
6	1,1	20	50	"
7	0,6	21	90	"
8	0,5	17	25	Umwandlung 0,58 %; 60 % ADN, 40 % 2-MGN
9	0,5	17	120	Umwandlung 6,1 %; 54 % ADN, 38 % 2-MGN, 7 % ESN
10	0,5	17	100	Umwandlung 5,2 %; 49 % ADN, 39 % 2-MGN, 10 % ESN
11	0,5	—	75	2,79 % ADN; 1,5 % 2-MGN; 0,3 % ESN

309807/1404

Beispiel 12 und 13

Hydrocyanierung von 3-Pentennitril

Es wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Hydrocyanierungen praktisch wie das Verfahren von Beispiel 1 durchgeführt. Das zur Hydrocyanierung verwendete Olefin war 3-Pentennitril in einer Menge von 26 ccm. Als Katalysatorkomplex wurde in jedem Fall 1,0 g Äthylen[bis-(tri-o-tolylphosphit)]-Nickel (0) (hergestellt gemäß "Inorganic Chemistry" 9, 2354 (1970)) verwendet.

Der obige Komplex wurde unter den Bedingungen der Hydrocyanierung schnell in Verbindungen einschließlich $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3 [\text{R}^2\text{CN}]$ übergeführt, wobei R^2CN für 3-Pentennitril oder das erhaltene Dinitril steht.

In den Beispielen wurde Cyanwasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 0,3 ccm/std über die Reaktionsteilnehmer bei 75°C. für 20 Stunden geleitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2

Beisp. Beschleuniger	Produkt; %		
	ADN	2 MGN	ESN
12 ZnCl_2 ; 0,35 g	4,88	3,56	0,47
13 —	1,36	1,50	0,68

Beispiel 14

Ein mit Rührer, Stickstoffeinlaß und -auslaß und gefrittetem Glasboden versehener Glasreaktor wurde mit Stickstoff durchgespült und dann mit 5,18 g Nickelchlorid, 2,87 g Zinkstaub, 60 ccm Adiponitril und 60 ccm Tri-o-tolylphosphit beschickt. Die Mischung wurde mittels einer IR-Lampe auf 100°C. gehalten und 1,25 Stunden gerührt. Die erhaltene rote Flüssigkeit wurde durch Vakuum durch den gefritteten Boden des Reaktors filtriert. Das Filtrat wurde 1 Stunde mit wasserfreiem Ammoniak besprüht; während dieser Zeit

wurde die Temperatur, die anfänglich 25°C. betrug, kurz auf 100°C. gebracht; nach dem Filtrieren erhielt man 81,35 g einer rot-braunen komplexen Lösung, die vermutlich vorherrschend $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_3 \text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ enthielt.

Beispiel 15

Hydrocyanierung von 3-Pentennitril mit ZnCl_2 als Beschleuniger und überschüssigem Liganden

Die Reaktion erfolgte in einem 100-ccm-Glaskolben durchgeführt, der mit einem Stickstoffeinlaß zum anfänglichen Durchspülen, einem mechanischen Rührer, einem Wärmeelement und einer Spritzenpumpe für die flüssige Beschickung versehen war. Der Kolben wurde mit Stickstoff durchgespült und dann mit 20 ccm 3-Pentennitril, 4 ccm der wie in Beispiel 14 hergestellten Katalysatorlösung, 4 ccm Tri-o-tölylphosphit und 0,8 ccm einer 33-gew.-%igen Lösung aus ZnCl_2 in 3-Pentennitril beschickt. Die Reaktionsmischung wurde auf 60°C. abgekühlt, und unter Rühren wurde eine 1:1 molare Mischung aus 3-Pentennitril:HCN durch die Pumpe bei einer Geschwindigkeit von 0,3 ccm/min über 3 Stunden und 25 Minuten eingeführt. Das Einspritzen von etwa 1 ccm 4-Pentennitril zeigte eine merkliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, die sich durch eine erhöhte Temperatur bemerkbar machte. Das gesamte Reaktionsprodukt wog 67,33 g. Eine Analyse durch Gaschromatographie zeigte, daß das Rohprodukt 55,6 % Dinitrile enthielt, von denen 81,4 % Adiponitril waren.

Beispiel 16

Hydrocyanierung von 3-Pentennitril mit Triphenylbor als Beschleuniger und überschüssigem Liganden

Die Reaktion erfolgte gemäß Beispiel 15, indem man den Reaktor mit 20 ccm 3-Pentennitril, 4 ccm der in Beispiel 14 beschriebenen Komplexlösung, 4 ccm Tri-o-tölyl-phosphit und 5 ccm einer Lösung aus Triphenylbor beschickte,

die 5 g $B(C_6H_5)_3$ in 50 ccm 3-Pentennitril enthält. Die Reaktionsmischung wurde auf $20^\circ C$. abgekühlt, dann wurde unter Rühren eine 1:1 molare Mischung aus 3-Pentennitril:HCN mittels einer Spritzenpumpe bei einer Geschwindigkeit von 0,3 ccm/std für 80 Minuten eingeführt. Es wurden weitere 2,5 ccm Triphenylborlösung zugegeben, und die HCN Beschickung wurde weitere 120 Minuten fortgesetzt. Das Gesamtgewicht des Rohproduktes betrug 53 g. Eine Analyse durch Gaschromatographie zeigte, daß das Rohprodukt 43,43 % Dinitrile enthielt, von denen 90,9 % Adiponitril, 8,5 % 2-Methylglutaronitril und 0,6 % Äthylsuccinonitril waren.

Beispiel 17

Hydrocyanierung von 3-Pentennitril mit $Cr(Adiponitril)_2Cl_3$ als Beschleuniger

Der $Cr(Adiponitril)_2Cl_3$ Beschleuniger wurde hergestellt, indem man eine Mischung aus 121,5 g $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, 782 g 3-Pentennitril, 125 ccm Adiponitril und etwa 0,1 g Zinkstaub in einer Glaskolonne bei 70 mm Druck erhitzte, um durch die Destillation insgesamt 170 ccm Destillat zu entfernen, von dem 46 ccm Wasser waren. 50 ccm des Blasenrückstandes wurden entfernt, und zum restlichen Blaseninhalt wurden 5 ccm 2,4-Pentandion zugefügt. Die Mischung wurde 1 Stunde zum Rückfluß erhitzt, dann abgekühlt und als Beschleuniger in der folgenden Hydrocyanierung verwendet.

Die Hydrocyanierung erfolgte gemäß Beispiel 15, indem man den Reaktor mit 20 ccm 3-Pentennitril, 4 ccm der Komplexlösung von Beispiel 14 und 4 ccm einer Lösung aus $Cr(Adiponitril)_2Cl_3$ (wie oben hergestellt) beschickte. Die Reaktionsmischung wurde auf $27^\circ C$. gehalten, und unter Rühren wurde eine 1:1 molare Mischung aus 3-Pentennitril:HCN durch die Spritzenpumpe bei einer Geschwindigkeit von 0,4 ccm/std für 14,5 Stunden eingeführt. Das Gesamt-

gewicht des Rohproduktes betrug 53,1 g. Eine Analyse durch Gaschromatographie zeigte, daß das Rohprodukt 45,2 % Dinitrile enthielt, von denen 84,6 % Adiponitril waren.

Beispiel 18

Hydrocyanierung von 3-Pentennitril mit $TiCl_3$ als Beschleuniger und überschüssigem Liganden

Der Reaktor zur Herstellung des in Beispiel 14 beschriebenen Komplexes wurde mit 5,18 g $NiCl_2$, 2,87 g Zinkstaub, 60 ccm Tri-o-tolylphosphit und 60 ccm 2-Methylglutaronitril beschickt. Die Mischung wurde mittels einer IR-Lampe auf 100°C. gehalten und 1,25 Stunden gerührt. Es wurden 2 Teelöffel luft-freies Filterhilfsmittel ("air-free filter-aid") zugefügt und die Mischung durch Vakuum durch den gefritteten Boden des Reaktors filtriert. Zum Filtrat wurden 2 Teelöffel Filterhilfsmittel zugefügt, die Mischung wurde zum Reaktor zurückgegeben, auf 100°C. erhitzt und 20 Minuten mit wasserfreiem Ammoniak besprüht. Dann wurde sie durch die Reaktorfritte filtriert; das Filtrat wurde bei 0,5 mm Druck bis zu einer Blasentemperatur von 120°C. destilliert, wodurch etwa 45 ccm 2-Methylglutaronitril entfernt wurden. Der Blasenrückstand wurde mit 400 ccm trockenem Heptan extrahiert; die rote Heptanschicht wurde abgetrennt und das Heptan unter Vakuum entfernt; so erhielt man den Komplex als Rückstand. Die Elementaranalyse zeigte, daß das Produkt 1,009 % Nickel und 0,128 % Zink enthielt.

Der in Beispiel 15 beschriebene Hydrocyanierungsreaktor wurde mit 25 ccm 3-Pentennitril, 0,3 g $TiCl_3$, 4 ccm des obigen Komplexes und 2 ccm Tri-o-tolylphosphit beschickt. Die Reaktionsmischung wurde auf etwa 27°C. gehalten, und unter Rühren wurde eine 1:1 molare Mischung aus 3-Pentennitril:HCN

mittels der Spritzenpumpe bei einer Geschwindigkeit von 0,15 ccm/std für 2 Stunden und 10 Minuten eingeführt. Das gesamte Reaktionsprodukt wog 44,0 g. Die Analyse durch Gaschromatographie zeigte, daß das Rohprodukt 31,5 % Dinitrile enthielt, von denen 83,1 % Adiponitril waren.

Beispiel 19 bis 23

In diesen Beispielen wird die Hydrocyanierung von 3-Pentennitril in Anwesenheit von nullwertigem Nickel in Komplexverbindung mit verschiedenen Liganden (die im Überschuß verwendet wurden) und mit verschiedenen Lewis-Säuren als Beschleuniger weiter veranschaulicht. In allen Fällen erfolgten die Reaktionen für 16 Stunden auf halb-absatzweiser Grundlage mit einer Beschickung von 20 ccm 3-Pentennitril und mit einer Cyanwasserstoffbeschickung einer Geschwindigkeit von 0,1 ccm/std. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Der in Beispiel 19 zugefügt Komplex war Äthylen-[bis-(tri-o-tolylphosphit)]-Nickel (0); für Beispiel 20 und 21 Tris-(tri-o-tolylphosphit)-Nickel (0) und für Beispiel 22 und 23 wurde Äthylen-[bis-(tri-2,5-xylolphosphit)]-Nickel (0) verwendet. Die letztgenannte Komplex wurde wie folgt hergestellt:

Zu 3 Mol 2,5-Xylenol, die auf einer Temperatur von etwa 70°C. gehalten wurden, wurde 1 Mol Phosphortrichlorid innerhalb von 2 Stunden zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt; danach wurde das als Produkt erhaltene Tri-2,5-xylylphosphit bei 235°C. (0,25 mm) abdestilliert.

In einen mit einer Dean-Stark-Falle versehenen 1-l-Dreihalskolben wurde eine Mischung aus 20,0 g Nickelacetylacetonat $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ und 300 ccm Toluol zur Entfernung von 1,3 ccm Wasser zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0°C. abgekühlt, dann wurden zur Entfernung von Sauerstoff

50 ccm Tri-2,5-xylylphosphit mit gasförmiger Äthylenzufuhr zugegeben. Danach wurden 104 ccm einer 25-%igen Lösung aus Triäthylaluminium in Hexan unter Rühren innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Die Mischung wurde auf Zimmertemperatur erwärmt, nach einer halben Stunde wiederum auf 0°C. abgekühlt, danach wurde für eine halbe Stunde Methanol vorsichtig mit einer Geschwindigkeit von 1 ccm/5 Minuten zugefügt, worauf eine langsame Methanolzuge fortgesetzt wurde, bis die Gasentwicklung aufhörte und insgesamt 600 ccm Methanol zugegeben waren. Die Reaktionsmischung wurde auf -25°C. abgekühlt, über Nacht bei dieser Temperatur gehalten, dann in einen Trocknungskasten übergeführt und filtriert. Nach Umkristallisation aus einem Minimum an heißer (60°C.) Toluollösung, Filtrieren durch eine mittlere Glasfritte und Ausfällen mit einem gleichen Volumen an Methanol erhielt man einen gelben Feststoff (60-%ige Ausbeute)

Analyse für $C_{50}H_{54}Ni_4P_2$:

ber.: C 68,9 H 6,2 Ni 6,7 P 7,1

gef.: C 68,3 H 6,6 Ni 6,6 P 6,9

In der folgenden Tabelle wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

OTTP = o-Tritolylphosphit

2,5XP = 2,5-Xylylphosphit

ADN = Adiponitril

MGN = 2-Methylglutaronitril

ESN = Äthylsuccinonitril

Tabelle 3

Beisp. Ligand	cm	Beschleuniger	g	Nickelkomplex	g	Temp. °C.	Produkt; % ADN MGN	ESN
19 OTTP	3,0	AlCl ₃	0,1	NiL ₂ C ₂ H ₄ *	0,4	25	0,40 0,25	—
20 "	"	NaBH ₄	0,1	NiL ₃ *	1,0	"	0,15 —	—
21 "	"	B(OC ₆ H ₅) ₃	0,5	"	"	50	1,68 0,35	0,05
22 2,5XP	"	ZnCl ₂	0,1	NiL ₂ C ₂ H ₄ **	0,4	25	3,28 0,40	—
23 "	"	—	—	"	"	"	0,28 —	—

* L = Tri-o-tolylphosphit

** L = Tri-2,5-xylylphosphit

Beispiel 24 bis 26

In diesen Beispielen wird die Hydrocyanierung von 3-Pentennitril in Anwesenheit eines in situ durch Ligandensubstitution oder Reduktion einer Nickelverbindung hergestellten Nickelkomplexes dargestellt. In allen Fällen wurden nach Herstellung des Komplexes 20 ccm 3-Pentennitril in den Reaktor eingeführt. Dann wurde Cyanwasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 0,1 ccm/std für 16 Stunden eingeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Beispiel 27

Dieses Beispiel zeigt die Hydrocyanierung von 3-Pentennitril in Anwesenheit eines in situ durch Reduktion einer Nickelverbindung hergestellten Nickelkomplexes.

Der Nickelkomplex wurde hergestellt durch Umsetzung von 2,63 g NiCl_2 , 1,33 g Zinkstaub, 198,1 ccm 3-Pentennitril und 100 g Tri-o-tolylphosphit unter Stickstoff bei 120°C . für 2 Stunden. 10 g dieses Reaktionsproduktes, dem weitere 1,2 ccm 3-Pentennitril zugefügt worden waren, wurden bei 60°C . mit 12,3 ccm Cyanwasserstoff innerhalb von 20 Stunden umgesetzt und ergaben 9,3 g flüssiges Produkt, von dem 1,056 % Äthylsuccinonitril, 8,774 % Methylglutaronitril und 35,914 % Adiponitril waren.

Die in der folgenden Tabelle verwendeten Abkürzungen wurden bereits oben erläutert.

Tabelle 4

Beisp. Nickelquelle	g	Reduktions- mittel	g	Lösungsmittel	ccm	Temp. C.	Zeit std	Produkt; %		
								ADN	MGN	ESN
24	(Cyclooctadien) ₂ Ni	—	0,3	OTTP	3,0	50	1	5,38	1,08	0,1
25	NiCl ₂	0,5 Cd (Staub)	0,5	CH ₃ OTTP	15 4	Rückfl.	4	1,92	0,28	—
26	NiCl ₂	0,1 Zn (Staub)	0,1	CH ₃ CN OTTP	10 2	"	4	3,29	0,93	0,1

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.- Verfahren zur Hydrocyanierung einer ungesättigten organischen Verbindung mit 2-20 Kohlenstoffatomen und mindestens einer äthylenischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, die aus der Klasse aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe und aliphatischen und aromatischer Kohlenwasserstoffe mit funktionellen Gruppen, wie -C=N , $\overset{\text{O}}{\text{C-O-R'}}$, $\overset{\text{O}}{\text{C-}}$, -OR' , $\overset{\text{O}}{\text{C-O-C}}$ und -NR'_2 ausgewählt sind, in welchen R' für Wasserstoff oder einen Alkyl- oder Arylrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen steht und jede offene Bindung an Wasserstoff oder einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest gebunden ist, wobei die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung von der obigen Gruppe durch mindestens 1 Kohlenstoffatom isoliert ist; dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesättigte Verbindung mit Cyanwasserstoff in Anwesenheit eines nullwertigen Nickelkomplexes der Klasse von $\text{Ni(PXYZ)}_3\text{R}^2\text{CN}$ oder $\text{Ni(PXYZ)}_2\text{A}$, in welcher X für OR steht, Y und Z R oder OR bedeuten und R für einen Alkyl- oder Arylrest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen steht, wobei die Reste R eines gegebenen Liganden PXYZ miteinander verbunden ("co-joined"), gleich oder verschieden sein können und so ausgewählt sind, daß der Ligand einen Konuswinkel mit einem durchschnittlichen Wert zwischen 130° und 170° hat; wobei A eine ungesättigte organische Verbindung mit 2-20 Kohlenstoffatomen und mindestens einer äthylenischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung der obigen Definition ist; wobei R^2 für einen Alkyl-, cyansubstituierten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-20 Kohlenstoffatomen steht, in welchem die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Alkenylrestes von der Nitrilgruppe durch mindestens 1 Kohlenstoffatom isoliert ist;

bei einer Temperatur zwischen -50°C . und 150°C . und bei einem Druck zwischen etwa 0,05-100 Atm. sowie bei einem molaren Verhältnis von ungesättigter Verbindung zu Komplex zwischen 1:2 bis 2000:1 umgesetzt und eine organische Cyanverbindung gewinnt, die aus der ungesättigten organischen Verbindung durch Addition von Cyanwasserstoff an die olefinische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung der ungesättigten organischen Verbindung hergestellt ist,

2.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R Aryl bedeutet,

3.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als ungesättigte organische Verbindung 3-Pentennitril oder 4-Pentennitril verwendet wird.

4.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Katalysatorkomplex als Beschleuniger ein Kation eines Metalls aus der Gruppe von Zink, Cadmium, Beryllium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Titan, Zirkon, Hafnium, Erbium, Germanium, Zinn, Vanadium, Niobium, Scandium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Thorium, Eisen und Kobalt anwesend ist,

5.- Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschleuniger ein Kation eines Metalls aus der Gruppe von Zink, Aluminium, Cadmium, Titan, Zinn, Chrom, Eisen und Kobalt ist.

6.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Katalysatorkomplex ein Borkomplex aus der Klasse von Alkalimetall- und Tetra-(niedrig-alkyl)-ammoniumborhydriden, Borhydriden der Formel B_nH_{n+4} , wobei n einen Wert von 2 bis 10 hat, und B_mH_{m+6} , wobei m einen Wert von 4 bis 10 hat, und Organoborverbindungen der Formeln $\text{B}(\text{R}^5)_3$ und $\text{B}(\text{OR}^5)_3$, wobei R^5 für einen Alkylrest mit 6-18 Kohlenstoffatomen, einen niedrigen Alkylrest oder cyansubstituierten niedrigen Alkylrest steht, anwesend ist,

7.- Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Organobor-
verbindung Triphenylboran ist.

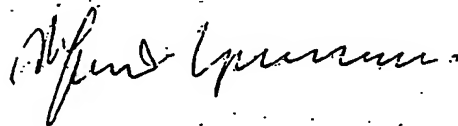
8.- Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als ungesättigte
organische Verbindung 3-Pentennitril oder 4-Pentennitril verwendet wird.

9.- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als ungesättigte
organische Verbindung 3-Pentennitril oder 4-Pentennitril verwendet wird.

10.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Reaktor
die ungesättigte organische Verbindung, Cyanwasserstoff und eine katalytische
Menge eines Nickelkomplexes der Formel Ni(PXYZ)_3 oder $\text{Ni(PXYZ)}_2\text{A}$ eingeführt,
wobei X, Y, Z und A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

11.- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die ungesät-
tigte organische Verbindung in Anwesenheit eines in situ durch Reaktion einer
zweiwertigen Nickelverbindung, eines fein zerteilten reduzierenden Metalls,
das stärker elektropositiv als das Nickel im gesättigten aliphatischen
Dinitril ist und eines PXYZ Liganden gebildeten Nickelkomplexes mit Cyanwasser-
stoff in Berührung bringt, wobei X, Y und Z wie in Anspruch 1 definiert sind.

Der Patentanwalt:



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.